

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DIALOG(R) File 351:Derwent CPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012012674

WPI Acc No: 1998-429584/199837

XRAM Acc No: C98-129593

XRPX Acc No: N98-335452

**Ink jet recording medium - has substrate and ink receiving layer
containing alumina hydrate, and absorbs ink without bleeding**

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Inventor: HOSOI N; ISHIZAKI A; MISUDA K; OMATA A

Number of Countries: 029 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 858907	A1	19980819	EP 98102726	A	19980217	199837 B
CA 2229637	A	19980818	CA 2229637	A	19980216	199902
JP 11001060	A	19990106	JP 9852732	A	19980218	199911
CN 1201736	A	19981216	CN 98106926	A	19980218	199918
KR 98071460	A	19981026	KR 984920	A	19980218	199953
US 6200670	B1	20010313	US 9822447	A	19980212	200120

Priority Applications (No Type Date): JP 97101760 A 19970418; JP 9733815 A
19970218; JP 9749580 A 19970219; JP 97106869 A 19970410

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 858907 A1 E 18 B41M-005/00

Designated States (Regional): AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI
LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

CA 2229637 A B41M-005/20

JP 11001060 A 12 B41M-005/00

CN 1201736 A B41M-005/00

KR 98071460 A B41M-005/00

US 6200670 B1 B41M-005/00

Abstract (Basic): EP 858907 A

A recording medium (I) has a substrate and an ink receiving layer (II) containing alumina hydrate (III). The hydrate is unoriented in layer (II) and has a diffraction intensity fluctuation in a diffraction pattern of not more than 5% when irradiating an electron beam to a cross section of the layer (II).

Preferably (III) comprises spindle shaped particles with a 1-4 average aspect ratio and has a surface area of 70-300 sq.m. per gm. (II) comprises a porous first barium sulphate containing layer with a Bekk smoothness of 600 seconds or less and a whiteness of 87% or more and a second layer containing hydrate (III). A release liner is disposed on the rear side of the substrate by means of an adhesive.

USE - Ink jet recording methods comprise ejecting ink droplets onto (I) (claimed). (I) records fine images that can be used with inks of different compositions.

ADVANTAGE - (I) absorbs ink without producing bleeding and beading of the ink.

Dwg.0/6

Title Terms: INK; JET; RECORD; MEDIUM; SUBSTRATE; INK; RECEIVE; LAYER;
CONTAIN; ALUMINA; HYDRATE; ABSORB; INK; BLEED

Derwent Class: E33; G05; P75

International Patent Class (Main): B41M-005/00; B41M-005/20

International Patent Class (Additional): B41J-002/385

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E34-C02; G05-F; G05-F03

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A313 A940 C101 C108 C550 C730 C801 C802 C804 C805 C807 M411 M417
M781 M903 M904 Q332 Q338 R036 9837-CGU01-K 9837-CGU01-U

02 A313 A940 C101 C108 C550 C730 C801 C802 C804 C805 C807 M411 M781
M903 M904 M910 Q332 Q338 R036 R02020-K R02020-U

03 A313 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M903 M904 M910 Q332 Q338 R036 R01544-K R01544-U

Derwent Registry Numbers: 1544-U; 1694-U; 1694-U; 1966-U

Specific Compound Numbers: R02020-K; R02020-U; R01544-K; R01544-U

Generic Compound Numbers: 9837-CGU01-K; 9837-CGU01-U

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-1060

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月6日

(51) Int. Cl.⁴

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

A

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-52732

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月18日

(31) 優先権主張番号 特願平9-33815

(32) 優先日 平 9 (1997) 2月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-49580

(32) 優先日 平 9 (1997) 2月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-106869

(32) 優先日 平 9 (1997) 4月10日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 細井 信幸

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 篠田 勝俊

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 石崎 明美

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 徹一

最終頁に続く

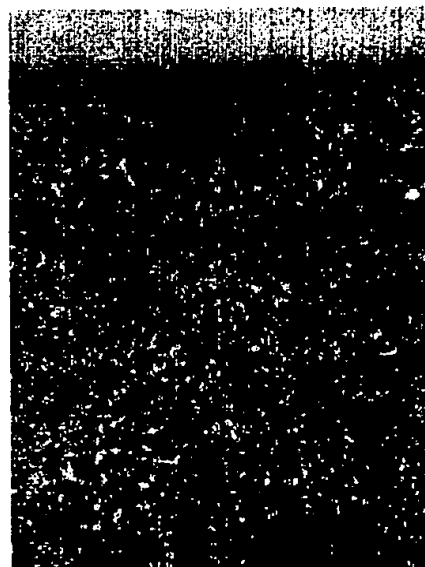
(54) 【発明の名称】 記録媒体、およびこの記録媒体を用いたインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 種々の組成のインクに対応でき、インク吸収性に優れ、印字の滲み、ピーディングの発生を抑え、高画像濃度が得られる記録媒体およびこれを用いたインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 基材上にアルミナ水和物を含有するインク受容層を有する記録媒体において、該アルミナ水和物が該インク受容層中で無配向に存在し、前記インク受容層の断面に電子線を入射させたとき回折像の回折強度変動値 δ が5%以下である。

図面代用写真



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上にアルミナ水和物を含有するインク受容層を有する記録媒体において、該アルミナ水和物が該インク受容層中で無配向に存在し、前記インク受容層の断面に電子線を入射させたとき、回折像の回折強度変動値が5%以下であることを特徴とする記録媒体。

【請求項2】 前記アルミナ水和物が、平均アスペクト比が1以上4以下の紡錘形状を有する請求項1に記載の記録媒体。

【請求項3】 窒素吸着脱離法で測定した前記インク受容層の細孔半径分布の極大が30Å以上200Å以下である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項4】 窒素吸着脱離法で測定した前記アルミナ水和物のBET比表面積が70m²/g以上300m²/g以下である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項5】 前記インク受容層が、硫酸バリウムを含有する多孔質の第1インク受容層と、無配向性アルミナ水和物を含有する第2インク受容層とを積層して構成した請求項1記載の記録媒体。

【請求項6】 前記第1インク受容層の白色度が87%以上で、ベック平滑度が400秒以上である請求項5記載の記録媒体。

【請求項7】 前記ベック平滑度が600秒以下である請求項6記載の記録媒体。

【請求項8】 前記基材の裏面に、接着剤を介して離型紙を設けた請求項1記載の記録媒体。

【請求項9】 請求項1、5または8記載の記録媒体に、インク液滴を飛翔させて付着させることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録方法に適する記録媒体ならびにこれを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、インクの微小液滴をノズルより飛翔させて、紙などの記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行うものであるが、高速低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きく、現像、定着が不要などの特徴があり、プリンターへの展開を初めとして、複写機、ワープロ、FAX、プロッター等の情報機器へ展開され、急速に普及している。また、近年高性能のデジタルカメラ、デジタルビデオ、スキャナーが安価で提供されつつあり、パーソナルコンピュータの普及と相まって、これから得られた画像情報をインクジェット記録方式で出力する機会が増えている。このため銀塩系写真や製版方式の多色印刷と比較して遜色ない画像をインクジェット方法で出力することが求められている。そのために、記録の高速化、高精細化、フルカラー化など記録装置、記録方式の改良が行わ

れてきたが、記録媒体に対しても高度な特性が要求されるようになってきた。

【0003】インクジェット記録等に用いられる記録媒体については、従来から多種多様の形態のものが提案されてきた。例えば特開昭52-53012号公報には低サイズの原紙に表面加工塗料を浸潤させるインクジェット用紙が開示されている。特開昭53-49113号公報には尿素-ホルマリン樹脂粉末を内添したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット用紙が開示されている。特開昭55-5830号公報には支持体表面にインク吸収性の塗工層を設けたインクジェット記録用紙が開示され、特開昭55-51583号公報には被覆層中の顔料として非晶質シリカを用いた例が開示され、特開昭55-146786号公報には水溶性高分子塗工層を用いた例が開示されている。

【0004】記録媒体については、近年、アルミナ水和物を用いたものが注目を集めつつある。アルミナ水和物は正電荷を有しているためインク染料の定着がよく、発色性の高い、高光沢性の画像が得られるなど従来の記録媒体に比べて長所を有するからである。特開平7-232475号公報には、アルミナ水和物を用いてインク吸収性、にじみを防止した被記録媒体が開示されている。また、米国特許明細書第4879166号、同5104730号、特開平2-276670号公報、同4-37576号公報、同5-32037号公報には、擬ペーメイド構造のアルミナ水和物を用いた層を有する記録媒体が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アルミナ水和物を用いた記録媒体が上述のように銀塩系写真や製版方式の多色印刷と比較して遜色ない高精細の画像を短時間に出力するためには、以下の問題点を有しており、更に改善の余地がある。

【0006】(1)高精細のカラー画像を短時間に出力するための印字ではインク量が多くなるので、印字したインクが細孔で吸収しきれずにインク受容層表面に溢れ出して、滲みが発生して印字の品位が悪くなってしまう。

【0007】(2)高速印字では速いインク吸収性が要求されるが、吸収速度が不十分であるとビーディングが発生してしまう。ここでいうビーディングとは、先に付与されたインクドットが記録媒体に吸収される前に、記録媒体上で隣りのインクドットと接触して繋がってしまう、画像濃度にムラを生じる現象である。

【0008】(3)特開平3-281384号公報には、柱状で、一定方向に配向した集合体を形成したアルミナ水和物と、そのアルミナ水和物を用いてインク受容層を形成する方法が開示されている。更に、特開平2-276670号公報には、束状のアルミナゾルの例が開示されている。しかし、このような柱状構造をしたアル

ミナ水和物は粒子のエッジ部分での電荷集中が発生するためか、粒子同士が凝集する傾向が強くアルミナ水和物が配向して密に詰まるため、インク受容層中へのインク浸透の抵抗が大きくなり、高精細のカラー画像を短時間に出力するための印字では、ビーディングが発生しやすいと考えられる。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の問題点を解決する目的でなされたものである。すなわち、種々の組成のインクに対応でき、インク吸収性に優れ、印字の滲み、ビーディングの発生を抑え、高画像濃度が得られる記録媒体およびこれを用いたインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0010】本発明の記録媒体は、基材上にアルミナ水和物を含有するインク受容層を有する記録媒体において、該アルミナ水和物が該インク受容層中で無配向に存在し、前記インク受容層の断面に電子線を入射させたとき、回折像の回折強度変動値 δ が5%以下であることを特徴とするものである。

【0011】また、本発明のインクジェット記録方法は、上記記録媒体に、インク液滴を飛翔させて付着させることを特徴とするものである。

【0012】

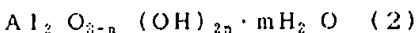
【発明の実施の形態】本発明の記録媒体は、無配向性アルミナ水和物を必須成分として含有する記録媒体であ

$$\delta = (I_{\max} - I_{\min}) / (I_{\max} + I_{\min}) \times 100 \quad (1)$$

(式中、 I_{\max} は一つのリング状の回折像における回折強度の最大値を示し、 I_{\min} は最小値を示す)

このような条件を満たす場合には、とりわけインクの吸収速度が十分に速くなり、ビーディングの発生を効果的に防止することができる。

【0015】本発明におけるアルミナ水和物は下記一般式(2)により表わされる。



式中、 n は1、2または3の整数のいずれかを表し、 m は0~10、好ましくは0~5の値を表す。但し、 m と n は同時には0にはならない。 $m\text{H}_2\text{O}$ は、多くの場合結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、 m は整数または整数でない値をとることもできる。またこの種の材料を加熱すると m は0の値に達することがあり得る。一般的なアルミナ水和物はアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミン酸ナトリウムの加水分解など公知の方法で製造することができる。Ročekら(Collect. Czech. Chem. Commun., 56巻, 1253~1262, 1991年)はアルミナ水和物の多孔質構造は析出温度、溶液pH、熟成時間、表面活性剤に影響されることを報告している。またアルミナ水和物の中で擬ペーマイトには文献(Roček J. et al., Applied catalysis, 74巻, 29~36, 1991

り、基材上に、主として上記アルミナ水和物とバインダーから形成されるインク受容層が設けられている。アルミナ水和物はインク受容層中で無配向に存在する。すなわち、本発明で使用するアルミナ水和物は、図1の図面代用写真(透過電子顕微鏡観察:倍率10万倍)に示すとおり、インク受容層中で粒子が一定方向に配列していない(つまり無配向である)ために特定の結晶面が配向しないことから、特定の結晶面での電子線回折が強調されず、図2の図面代用写真(電子線回折像)に示すとおり、どの結晶面の回折リングもそれぞれほぼ一定の強度分布をもつ。

【0013】一方、図3の図面代用写真(透過電子顕微鏡観察:倍率10万倍)に示すとおり、一定方向に配向する束状のアルミナ水和物(ペーマイト)は、(020)面により電子線回折が強調されるために図4の図面代用写真(電子線回折像)に示すとおり、(020)面の回折リングに強度の強弱が観察される。

【0014】ここで、本発明で使用するアルミナ水和物は以下の式(1)の条件を満たすものである。すなわち、前記記録媒体を厚み方向に切断してインク受容層の断面に電子線を照射すると、透過回折図形として同心円状に並ぶリング状の回折像が得られる。このとき、各々のリング状回折像の下記式(1)で表される回折強度変動値 δ が5%以下である。

年)に記載されているように繊維状とそうでない形状があることが一般に知られている。本発明で用いるアルミナ水和物の形状は、平均アスペクト比が1~4の紡錘形状をしている。平均アスペクト比は粒子の長軸径を短軸径で除することによって算出している。粒子形状の測定は後述する方法で、透過型電子顕微鏡での観察によって行った。

【0016】アルミナ水和物のBET比表面積、細孔径分布、細孔容積、該アルミナ水和物および該アルミナ水和物を含有するインク受容層の細孔径分布、細孔容積は、窒素吸着脱離法によって同時に求めることができる。本発明で用いる無配向性アルミナ水和物のBET比表面積は70~300 m^2/g の範囲が好ましい。かかるBET比表面積が上記範囲の下限より小さい場合には細孔径分布が大きい方に片寄ってインク中の染料を十分に吸着・固定することができなくなることがあり、上限より大きい場合にはアルミナ水和物を分散性よく塗工できなくなって細孔径分布が調整できなくなることがある。

【0017】本発明に用いるアルミナ水和物の製造方法は、例えばアルミニウムアルコキシドの加水分解・解膠法および硝酸アルミニウムとアルミン酸ナトリウムによる加水分解・解膠法を用いることができる。後述する実施例で示すように、2段階の結晶成長工程をとることに

より平均アスペクト比1~4の紡錘形状のアルミナ水和物を得ることができるが、製造方法としては特にこの方法に限定されるわけではない。例えば、アルミニウムアルコキシドの加水分解あるいは硝酸アルミニウムとアルミン酸ナトリウムによる加水分解からアルミナヒドロゲルスラリーを形成した後にスプレー乾燥等の方法でアルミナ水和物の粉末を形成し、次にこれを酸溶液に分散させてからアルミン酸ナトリウムを添加して再び結晶成長させることにより製造することもできる。結晶成長を速くすると、形状異方性が少なくない、無配向となる傾向にある。

【0018】本発明の記録媒体は、基材上に、顔料として前記無配向性アルミナ水和物とバインダーを配合した塗工液（アルミナ水和物の分散液）を塗布してインク受容層とする。インク受容層の物性値は、用いる無配向性アルミナ水和物のみで決まるのではなく、バインダーの種類や混合量、塗工液の濃度、粘度、分散状態、塗工装置、塗工ヘッド、塗工量、乾燥の条件などの種々の製造条件によって変化するので、本発明では、インク受容層の特性を得るためには製造条件を最適な範囲に調整する必要がある。

【0019】前記インク受容層の細孔は、細孔半径の分布の極大が30~200Åの範囲であることが好ましい。極大細孔半径が上記範囲の上限よりも大きくなった場合はインク中の染料の吸着・固定が悪くなって画像に滲みが発生しやすく、下限より小さくなった場合にはインクの吸収性が低下してビーディングが発生しやすくなる。

【0020】インク受容層を構成する無配向性アルミナ水和物の細孔も、細孔半径の分布の極大がインク受容層と同じように、30~200Åの範囲にあることが好ましい。インク受容層の極大細孔半径はアルミナ水和物の極大細孔半径に依存する。

【0021】本発明の記録媒体において、無配向性アルミナ水和物と組み合わせて用いることのできるバインダーとしては、水溶性高分子の中から自由に選択することができる。例えば、ポリビニルアルコールまたはその変性体、糊粉またはその変性体、ゼラチンまたはその変性体、カゼインまたはその変性体、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸またはその共重合体、アクリル酸エステル共重合体などが好ましい。これらのバインダーは、単独あるいは複数種混合して用いることができる。前記無配向性アルミナ水和物とバインダーの混合比は重量基準で1:1~30:

1、より好ましくは5:1~25:1の範囲から任意に選択できる。バインダーの量が上記範囲よりも少ない場合はインク受容層の機械的強度が不足して、ひび割れや粉落ちが発生することがあり、上記範囲よりも多い場合は細孔容積が少なくなるためインクの吸収性が低下する場合がある。

【0022】アルミナ水和物およびバインダーには必要に応じてアルミナ水和物分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、離型剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを添加してもよい。

【0023】本発明の記録媒体の基材としては、適度のサイジングを施した紙、無サイズ紙、ポリエチレン等を用いたレジコート紙などの紙類、熱可塑性フィルムのようなシート状物質および布が使用でき、特に制限はない。

【0024】銀塩写真のような質感のある記録媒体とするには、坪量が120g/m²以上、更には150~180g/m²の繊維状物質（例えば、木材パルプ）からなる基材が好ましい。

【0025】本発明においては、インク受容層を多層構成としてもよい。例えば、基材側から硫酸バリウムを含有する多孔質の第1インク受容層と、無配向性アルミナ水和物を含有する第2インク受容層とを積層するとよい。

【0026】硫酸バリウムは、白色度及び耐光性を良好にするために、できるだけ不純物を取り除いたものを使用することが好ましい。さらに、下層表面の平滑性を上げるために硫酸バリウムの平均粒子径は0.4μm~1.0μmの範囲が好ましく、0.4μm~0.8μmの範囲がより好ましい。この範囲が0.4μm未満であると、白色度、光沢度、溶媒吸収性が低下しやすく、1.0μmを越えると、白色度、光沢度に影響が出てくる。

【0027】硫酸バリウムを結着させるためのバインダーとしてはゼラチンを用いることが好ましい。その理由として、硫酸バリウムとゼラチンの屈折率が近いこと、その境界面での反射が比較的少ないことが挙げられる。

【0028】ゼラチンの種類は酸処理、アルカリ処理等のいずれでもよく、塗工液を調製する際のゼラチンの量は、硫酸バリウム100重量部に対して6重量部~12重量部が好ましい。さらに、ゼラチンの架橋剤として一般的に硫酸クロム、クロム明礬、ホルマリン、トリアジン等が使用されるが、取り扱いの簡便さから主にクロム明礬が好ましく使用される。架橋剤の添加量は、ゼラチン100重量部に対して0.2~4重量部が好ましい。

【0029】硫酸バリウムの基材への塗工量としては、インクの溶媒吸収性を十分に持たせるため、また、必要な平滑性を持たせるためにも塗工液の固形分が20~40g/m²の範囲となるようにするのが好ましい。塗工・

乾燥方法は特に限定されないが、仕上げ工程としてスーパーカレンダー等の表面平滑化処理を行い、第1インク受容層が白色度87%以上であり、表面のベック平滑度が400秒以上とするのが好ましい。

【0030】平滑度があまり高いとインク吸収性の低下を招きやすいので、平滑度を好ましくは600秒以下、より好ましくは500秒以下にすることが望ましい。

【0031】また、図5に示すように、基材1の裏面（インク受容層2の設けられた面とは反対側の面）に、感圧性接着剤等の接着剤3を介して離型紙4を設けて、本発明の記録媒体を貼り付け可能なシートとしてもかわない。すなわち、離型紙4をはずすことによって本発明の記録媒体を、適当な場所に貼り付けることができる。

【0032】更に、本発明では、最表面として熱可塑性樹脂粒子を含む多孔質層をインク受容層上に設けてもよい。このようにすることにより、付与されたインクが、この多孔質層を介して下層のインク受容層に到達し、そこに画像を形成し、次いでこの最表面を非孔質化することで、画像濃度が高く、耐候性に優れた印字物が得られる。

【0033】最表面に使用される熱可塑性樹脂粒子としてはラテックスが好ましい。

【0034】本発明のインク受容層を有する記録媒体において、基材上にインク受容層を形成する方法としては、上記の無配向性アルミナ水和物を含む分散溶液を塗工装置を用いて基材上に塗布、乾燥する方法を用いることができる。塗工方法として一般に用いられているブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、スプレー装置等による塗工技術を採用することができる。分散液の塗布量は乾燥固形分換算で0.5～60g/m²、より好ましくは5～45g/m²である。必要に応じて塗工後にカレンダー装置などを用いてインク受容層の表面平滑性を良くすることもできる。

【0035】本発明のインクジェット記録方法は以上説明した記録媒体を用いたものであり、この記録媒体に対し、インクの微小液滴を飛翔させて付着させ、画像、文字などの記録を行うものである。かかるインクジェット記録方式としては、バブルジェット方式、ピエゾ方式のどちらでもよいが、高速印字、高精細印字を可能とする点で、バブルジェット方式を採用するのが好ましい。また、インクとしては水系のものが好ましく、色素としては染料もしくは顔料が使用できる。

【0036】本発明の記録媒体が最表面を有する場合には、インクを付与して画像を形成後、加熱処理により最表面を非孔質化（透明化）する。かかる処理を施すことで、耐水性、耐光性等の耐候性が良好となり、画像に光沢を付与することができる。

【0037】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。物性値の測定は下記の方法で行った。

【0038】(1) BET比表面積、細孔径分布、細孔容積

測定用試料を、十分加熱・脱気してから窒素吸着脱離法により測定した（COULTER社製、商品名オムニゾープ360）。

【0039】(2) アルミナ水和物の形状観察（アスペクト比、粒子形状）

アルミナ水和物の粉末を直接、もしくはイオン交換水に1～2%濃度で分散させて、該溶液からコロジオン膜を付与した銅メッシュですくい取り余分の水分を除去して測定用試料を作った。また、測定対象がインク受容層の場合は、記録媒体をマイクロームにて500～4000Åの断面薄片を形成して測定用試料とした。これら試料を透過型電子顕微鏡で観察した（日立製作所社製、H-800）。平均アスペクト比は粒子の長軸径を短軸径で除して求めた。

【0040】(3) 制限視野電子線回折像および回折強度変動の測定

基材上にインク受容層を形成した記録媒体をマイクロームにて700±100Åの断面薄片を形成して測定用試料とした。なお、制限視野回折の制限領域は直径200Åとし、断面の異なる箇所を10箇所測定して平均をとった。インク受容層の断面の電子線回折（日立製作所社製、H-800）を測定し、その回折像の回折強度をイメージングプレート（富士写真フィルム社製）に転写してから、各格子面の回折像の強度分布を測定した。回折強度変動値は前述の式(1)により求めた。

【0041】(3) 印字特性

1mmに16本の割合のノズル間隔で、128本のノズルを備えたインクジェットヘッドをY、M、C、Bkの4色分備えたインクジェットプリンターを用い、下記組成のインクにより、インクジェット記録を行って、インクの吸収性、画像濃度、滲み、ビーディングについて評価した。

【0042】①インク吸収性

下記インク組成のインクについて、Y、M、C、Bkそれぞれのインクを単色及び混色でベタ印字した後の記録媒体表面のインクの吸収性を記録部に指で触れて調べた。単色印字での単位面積あたりのインク量を100%とし、混色のインク量300%でインクが指に付着しないものを○、混色のインク量300%でインクが指に付着するが混色のインク量200%でインクが指に付着しないものを△とした。

【0043】②画像濃度

下記インク組成1のインクについて、Y、M、C、Bkインクでベタ印字した画像のそれぞれの画像濃度を、マクベス反射濃度計RD-918を用いて評価した。

【0044】⑤ 滲み、ビーディング

下記インク組成1について、Y、M、C、Bkそれぞれのインクを単色及び混色でベタ印字した後の記録媒体表面の滲みを評価した。また下記2種類のインク組成のそれぞれについて、Y、M、C、Bkそれぞれのインクを単色または混色でベタ印字した後のビーディングを目視で評価した。単色印字でのインク量を100%とし、混色のインク量300%で発生していなければ○、混色のインク量300%で発生するが混色のインク量200%で発生していなければ△とした。

【0045】以下に示すインク組成は重量基準である。

【0046】(インク組成1)

染料(下記のY、M、C又はBk) 5部

エチレングリコール 10部

ポリエチレングリコール 10部

水 75部

(インク組成2)

染料(下記のY、M、C又はBk) 5部

エチレングリコール 15部

ポリエチレングリコール 10部

水 70部

(染料)

Y: C. I. ダイレクトイエロー86

M: C. I. アシッドレッド35

C: C. I. ダイレクトブルー199

Bk: C. I. フードブラック2

【0047】〔実施例1〜3〕米国特許明細書第4242271号、4202870号に記載された方法でアルミニウムオクタキンドを合成、加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーをアルミナ水和物固形分が5%になるまで水を加えた。次に80℃に昇温して10時間熟成反応を行った後、このコロイダルゾルをスプレー乾燥してアルミナ水和物を得た。更に、このアルミナ水和物をイオン交換水に混合・分散し、硝酸によりpH5に調整した後に、95℃に昇温し、アルミン酸ソーダを添加してpH10に調整した。熟成時間を5時間(実施例1)、10時間(実施例2)、15時間(実施例3)として実施例1〜3のコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを脱塩処理した後、酢酸を添加して解膠処理した。このコロイダルゾルを乾燥して得たアルミナ水和物をX線回折により測定したところ、擬ベーマイトであった。また、透過電子顕微鏡でアルミナ水和物を観察すると、紡錘形状をしていた。それぞれのアルミナ水和物の物性値を上記の方法で測定し、その結果を表1に示す。

【0048】ポリビニルアルコールPVA117(商品名、クラレ社製)をイオン交換水に溶解して10重量%の溶液を得た。上記3種のアルミナ水和物のコロイダルゾルを濃縮して1重量%の溶液を得た。上記アルミナ水和物のコロイダルゾルとポリビニルアルコール溶液

を、アルミナ水和物固形分とポリビニルアルコール固形分が重量混合比で10:1になるように混合、攪拌して分散液を得た。前記分散液を、厚み100μmのPETフィルム(東レ社製、商品名:ルミラー)の上にダイコートして乾燥厚約40μmのインク受容層を得た。図1は、該インク受容層の断面を示す図面代用写真(透過電子顕微鏡:倍率10万倍)であり、紡錘形状のアルミナ水和物がインク受容層で無配向に含有されていることがわかる。更に明確にするために、上記の方法により断面の電子線回折を測定した。その結果を図面代用写真として、図2に示す。またインク受容層の物性値を上記の方法により測定した。その結果をまとめて表2に示す。

【0049】〔実施例4〕硝酸アルミニウム水溶液とアルミン酸ナトリウム水溶液とによる加水分解法によりアルミナ水和物のコロイダルゾルを合成した。合成はアルミナ水和物の固形分が5%、アルミン酸ナトリウム添加後のpHが9になるように各材料の濃度、添加量を調整し、反応温度は90℃で10時間熟成した。得られたコロイダルゾルを脱塩処理した後、スプレー乾燥してアルミナ水和物を得た。更に、このアルミナ水和物をイオン交換水に混合・分散し、硝酸によりpH5に調整した後に95℃に昇温し、アルミン酸ソーダを添加してpH10に調整し、熟成時間を15時間としてコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを脱塩処理した後、酢酸を添加して解膠処理した。このコロイダルゾルを乾燥して得たアルミナ水和物をX線回折により測定したところ、擬ベーマイトであった。また、透過電子顕微鏡でアルミナ水和物を観察すると、紡錘形状していた。このアルミナ水和物の物性値を上記と同様に測定し、結果を表1に示す。また、実施例1〜3と同様の方法でインク受容層を形成し、該インク受容層の電子線回折および物性値を測定した。その結果を表2に示す。

【0050】〔実施例5〕実施例4と同様に、硝酸アルミニウム水溶液とアルミン酸ナトリウム水溶液とによる加水分解法によりアルミナ水和物のコロイダルゾルを合成した。まず硝酸アルミニウム水溶液にアルミン酸ナトリウム水溶液をpH5になるように添加してアルミナ水和物の結晶を析出させ、攪拌しながら液温30℃で2時間放置した。次に、アルミン酸ナトリウムを再度添加してpH9に調整し、液温90℃で10時間熟成した。なお、合成後のアルミナ水和物の固形物は5%になるように調整した。こうして得たコロイダルゾルから、実施例4と同様な工程を経てアルミナ水和物を得た。

【0051】このアルミナ水和物の物性値を実施例1と同様に測定し、結果を表1に示した。また、得られたアルミナ水和物を用いて実施例1と同様にして本発明の記録媒体を作成し、このインク受容層の電子線回折および物性値を測定した。結果を表2に示した。

【0052】〔実施例6〕実施例5で、pH5のアルミナ水和物の結晶析出してから4時間とし、

それ以外は実施例5と同じにしてアルミナ水和物を得た。

【0053】このアルミナ水和物の物性値を実施例1と同様に測定し、結果を表1に示した。また、得られたアルミナ水和物を用いて実施例1と同様にして本発明の記録媒体を作成し、このインク受容層の電子線回折および物性値を測定した。結果を表2に示した。

【0054】〔実施例7〕基材として厚み75 μ mのPETフィルムを用い、インク受容層の乾燥厚を約30 μ mとした以外は、実施例1と同様に記録媒体を作成した。

【0055】次にアクリル酸エステル系共重合をベースポリマーとした粘着ラベル用感圧性接着剤を離型紙にブレードコーターにて約50 μ m厚に塗工した。この離型紙を先に作成した記録媒体のPETフィルムの裏面に貼り付けて記録シートを作成した。こうして得た記録媒体は、離型紙をはがすことによって、適当な場所に貼り付けることができた。

【0056】〔比較例1〕アルミニウムイソプロポキシドの加水分解・解膠法により、毛状束（繊毛状）構造のアルミナ水和物（ゾル）を合成した。実施例1と同様の方法でインク受容層を形成し、記録媒体を作成した。該インク受容層の断面の透過電子顕微鏡観察、電子線回折および物性値を測定した。透過電子顕微鏡写真を図3に、電子線回折像を図4にそれぞれ図面代用写真として示す。アルミナ水和物の物性値およびインク受容層の物性値をまとめて表1、表2に示す。実施例1と比較例1の記録媒体について、インク吸収性を東洋精機製作所製プリストウ・テストターにより測定した。結果を図6に示す。これからも明らかなようにインク受容層として無配向性アルミナ水和物を用いた場合の方が配向性アルミナ水和物を用いた場合よりもインクの吸収速度が速いことがわかる。

【0057】

【表1】

表1

物性/試料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
平均アスペクト比	3	3	2	3	3	4	10
極大細孔半径 (Å)	50	85	125	90	89	92	84
BET比表面積 (m ² /g)	231	158	75	150	153	156	187
細孔容積 (cc/g)	0.65	0.78	0.84	0.81	0.79	0.80	0.83

【0058】

【表2】

表2

物性/試料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
極大細孔半径 (Å)	45	85	120	82	85	88	75
細孔容積 (cc/g)	0.82	0.75	0.80	0.77	0.79	0.81	0.80
印字特性							
吸収性	○	○	○	○	○	○	△
画像濃度 Y	1.70	1.63	1.63	1.70	1.67	1.68	1.61
M	1.69	1.63	1.58	1.65	1.60	1.62	1.60
C	1.72	1.70	1.71	1.72	1.72	1.70	1.65
Bk	1.78	1.74	1.72	1.75	1.73	1.72	1.88
しみ	○	○	○	○	○	○	△
ビーディング							
インク組成1	○	○	○	○	○	○	△
インク組成2	○	○	○	○	○	○	△
回折強度変動 (%)	0.6	0.8	1.2	0.9	3.4	5.0	23

【0059】〔実施例8〕硫酸ナトリウムと塩化バリウムから反応させて形成した平均粒径0.6 μ mの硫酸バリウム100重量部、ゼラチン10重量部、ポリエチレングリコール3重量部、クロム明礬0.4重量部を配合して塗工液とした。この塗工液を秤量150g/m²、ステキヒトサイズ度200秒、ベック平滑度340秒のコート用原紙にダイコーターにて、乾燥厚20 μ mになるように塗工したのち、スーパーカレンダー処理を行って表面平滑度400秒の記録媒体を得た。

【0060】米国特許明細書第4242271号、4202870号に記載された方法でアルミニウムオクタキシドを合成、加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーをアルミナ水和物固形分が5%になるまで水を加えた。次に80℃に昇温して10時間熟成反応を行なった後、このコロイダルゾルをスプレー乾燥してアルミナ水和物を得た。更に、このアルミナ水和物をイオン交換水に混合・分散し、硝酸によりpH5に調整した後に95℃に昇温し、アルミン酸ソーダを

添加してpH10に調整した後10時間熟成させてコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを脱塩処理した後、酢酸を添加して解膠処理し、乾燥して得たアルミナ水和物をX線回折により測定したところ擬ペーナイトであった。また、透過電子顕微鏡でアルミナ水和物を観察すると紡錘形状をしていた。

【0061】この塗工液を、前記録媒体上にバーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が 20 g/m^2 になるように塗工し、 100°C 、10分間の条件でオープンで乾燥し、その後 150°C 、2分間の条件で焼成処理を行ってアルミナ水和物の多孔質層を形成し、本発明の記録媒体を得た。

【0062】この記録媒体について印字を行い各項目について評価した結果を第3表に示す。

【0063】表中、平滑度はBekk平滑度計（ヨシミツ精機社製）を用い、高平滑試料用のレンジ“1cc”で測定し、測定値を10倍にした値である。白色度はハンターリフレクトメーター（東洋精機製作所社製）にブルーフィルターを使用して測定した値である。光沢度は、JIS-P-8142に基づき、デジタル変角光沢計（スガ試験機社製）を使用して 75° 光沢を測定した値である。

【0064】〔実施例9〕実施例8で使用した原紙および硫酸バリウム塗工液を同様の手法を用いて乾燥厚 $13\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗工したのち、スーパーカレンダー処理を行って表面平滑度320秒の記録媒体を得た。

【0065】この媒体上に実施例8で使用した擬ペーナイトを含む塗工液をバーコーターを用いて乾燥後 20 g/m^2 になるように塗工し、 100°C 、10分間の条件でオープンで乾燥し、その後 150°C 、2分間の条件で焼成処理を行い、本発明の記録媒体を得た。

【0066】この記録媒体について実施例8と同様の評価を行なった。その結果を第3表に示す。

【0067】

【表3】

表3

	実施例8	実施例9
ベック平滑度(秒)	400	320
白色度(%)	87.5	87.5
75° 光沢度(%)	61.0	51.6
インク吸収性	○	○
画像濃度Y	1.65	1.63
M	1.66	1.60
C	1.69	1.66
Bk	1.72	1.68
滲み・ビーディング		
インク組成1	○	○
インク組成2	○	○
回折強度変動(%)	0.8	0.8

【0068】〔実施例10〕実施例1で作製した記録媒体のインク受容層の上にラテックス（平均粒子径： $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ）溶液をバーコーターにより乾燥膜厚約 $5\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗工し、 60°C 、10分間オープン乾燥した。得られた記録媒体にインクジェットプリンターで画像を記録すると、前記ラテックス層をインクが透過してインク受容層に画像が記録され、ラテックス層の白色ベールがかかった画像が観察された。これを 130°C 、10分間オープンで加熱すると、最表面のラテックス層が融解して透明な被膜が形成され、高光沢でオゾン退色のない（耐オゾン性の）画像を得ることができた。

【0069】

【発明の効果】以上のように、本発明の記録媒体は、アルミナ水和物がインク受容層中で回折強度変動値が5%以下となるような無配向に存在する。このため、配向性を有する毛状束（繊維状）のアルミナ水和物を用いた記録媒体に比較してインク浸透の抵抗が少なく、インクの吸収速度が速い。これにより、ビーディングの発生を防止するとともに優れた印字品位を実現することができ

る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の無配向性アルミナ水和物を用いたインク受容層の断面の透過電子顕微鏡写真であり、無配向性アルミナ水和物の形状およびインク受容層中での配列状態を示す図面代用写真である。

【図2】本発明の無配向性アルミナ水和物を用いたインク受容層の断面の電子線回折像を示す図面代用写真である。

【図3】比較例1の配向性アルミナ水和物を用いたインク受容層の断面の透過電子顕微鏡写真であり、配向性アルミナ水和物の形状およびインク受容層中での配列状態を示す図面代用写真である。

【図4】比較例1の配向性アルミナ水和物を用いたイン

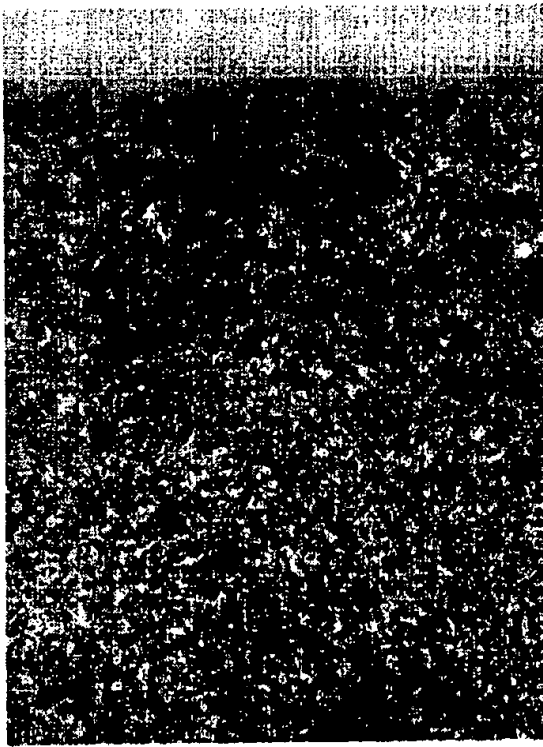
ク受容層の断面の電子線回折像を示す図面代用写真である。

【図5】基材の裏面に、離型紙を設けた本発明の記録媒体である。

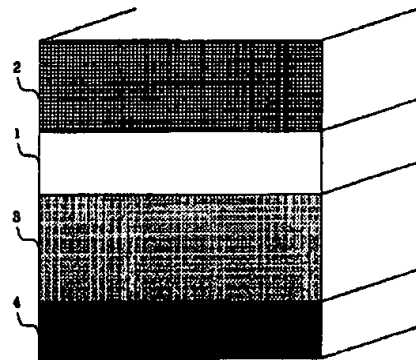
【図6】実施例1および比較例1の記録媒体に対し、プリストウ・テスターによる測定を行った結果を示すグラフである。

【図1】

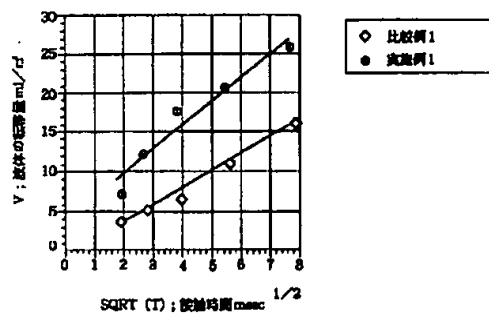
図面代用写真



【図5】



【図6】

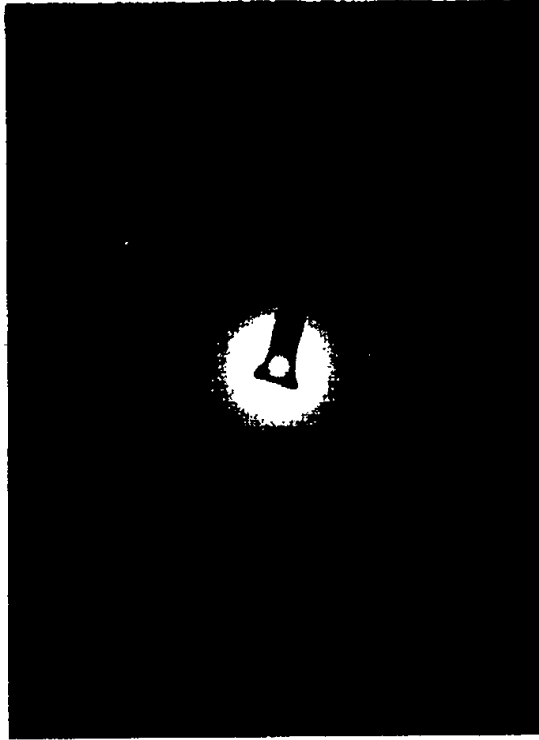


(10)

特開平11-1060

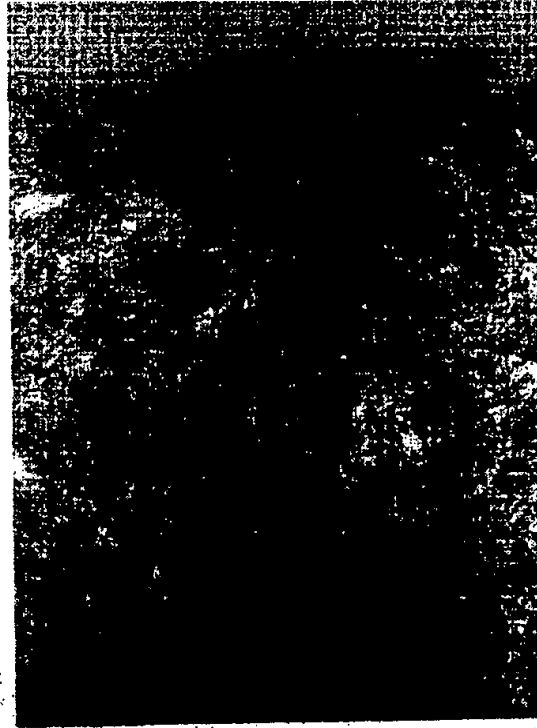
【図2】

図面代用写真



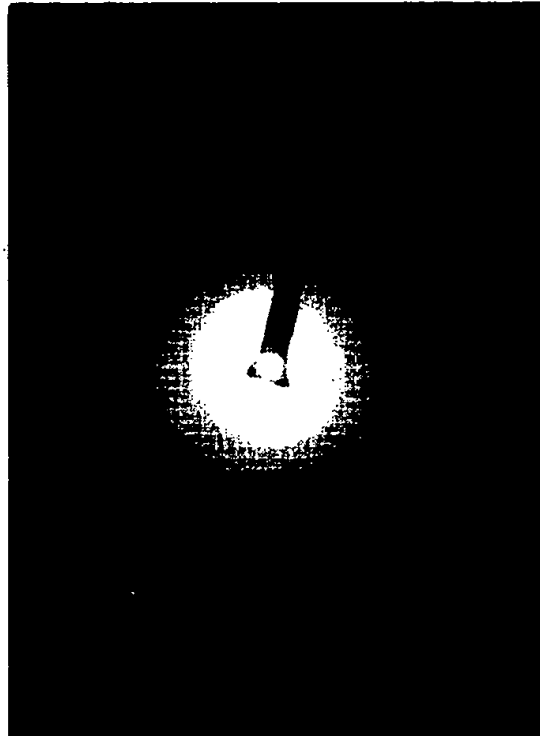
【図3】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平9-101760
(32)優先日 平9(1997)4月18日
(33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 小俣 亜子
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内